

(54) Title of Invention: Method to Improve Physical Properties of Chitin Grain and Chitosan Grain

(21) Application No.: 101599 (1995)

(22) Application Date: April 4, 1995

(71) Applicant: 000004086  
Nippon Kayaku Co. Ltd.  
Address: 11-2 Toshimi 1-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Hiroshi Kameyama  
Address: 2893-24 Daimon,  
Urawa City University  
Saitama Prefecture

(72) Inventor: Junni Omura  
Address: 3-11-8 Kita,  
Satte City  
Saitama Prefecture

(72) Inventor: /Yuni?/ Maezaki  
Address: 239 Iwahana-machi  
Takasaki City  
Gunma Prefecture

(72) Inventor: /Yasuno?/ Mizu.../  
Address: Itopia #709  
1-49-2 Chuo,  
Kasukabe City  
Saitama Prefecture

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) (KOKAI) Laid Open Japanese Patent Publication (A)

(11) Publication Number: HEISEI 8-269104 (1996)

(43) (KOKAI) Disclosure Date: October 15, 1996

(51) Int. Cl 6 CO8B 37/08  
G 06 F 15/40

Identification No.:

Patent Office File No.:

FI: CO8B 37/08

Requests for examination filed: No

Number of Claims: 7

Total number of pages: 5

## DESCRIPTION

(54) Title of Invention:  
Method to Improve Physical Properties of Chitin Grains and Chitosan Grains

(57) Abstract  
[Purpose]

To increase the densities of chitin and chitosan grains and improve their flow by reducing the angle of repose of their properties, and in so doing increase the milling mixture, and make the screening more efficient, reduce the production of dust, lower the costs of packaging materials and transportation and make it possible to fill capsules with chitin grains of a high viscosity.

[Structure]

After chitin or chitosan grains come in contact with moisture, they are dried in a special way to improve the structure of their physical properties as follows; grain diameter of 250  $\mu\text{m}$  or less, an angle of repose of 50 or less, density of 0.2 grams per ml. or higher and a viscosity of 100 m Pa.s or more.

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains comprised of drying, after the chitin and chitosan grains come in contact with moisture and,

[Claim 2] raw material chitin and chitosan grains measuring 2 mm or less in a method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains stated in Claim 1 and,

[Claim 3] a capsule used for filling, in a method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains stated in Claim 1 and,

[Claim 4] chitin and chitosan grains with a viscosity of 100 m Pa.s or higher and with a density of 20 w/w% or more of the fluid filling the capsule and,

[Claim 5] chitosan grains with a diameter of 300  $\mu$ m or less, an angle of repose of 50 or less, a density of 0.2 grams per ml. or less and a viscosity of 100m Pa.s or higher and,

[Claim 6] at least 2 essential ingredients; (1) an oily ingredient and (2) chitosan grains with a viscosity of 100m Pa.s or higher included in the filling fluid and with a weight composition of between 60 w/w% and 80 w/w% for the oily ingredient and between 20 w/w% and 40 w/w% for the chitosan grains and,

[Claim 7] and a method of taking flakes of chitin and chitosan that are soaked in water and having them mixed, crushed and dried.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industry] The improvements in physical properties of the chitin and chitosan grains resulting from this invention have applications for use in health products, special health maintenance products and coagulators where chitin and chitosan grains are being used today.

[0002]

[Prior Art] After chitin and chitosan grains are crushed into flakes they are processed through polishing type crushers, frozen grain crushers, impact-type crushers, air jet crushers or centrifugal cutters and used as such.

[0003]

[Problems the Invention Seeks to resolve] However, the chitin and chitosan grains that are obtained from the prior art have problems with grain fluidity when fuzz is agitated and grain screening is inefficient. They also produce large amounts of dust. Furthermore, they have small densities and are light weight so they need a lot of packaging material which increases the packaging and transportation costs, and when mixed with other fillers they disperse poorly so improvements are desired. Also, fuzz agitates the various sizes of high molecular weight chitosan grains obtained in the prior art even though they are sieved and when filled in a capsule with an oily ingredient, it absorbs the oily ingredient and the grain fluidity becomes noticeably poor because the density of the chitosan grain filling fluid is over 20 w/w%. Also, in order to raise the density of chitosan grains, the viscosity of the grains are lowered, the molecular weight of the grains are lowered, and the basic functionality of chitosan is lost. For that reason, it is desired to have chitosan grains with high purity and viscosity (high molecular weight) to provide for high filling.

[0004]

[Means to Resolve Problems]

As a result of the work from the several inventors of this application, they were able to find a way to change the granular properties so after chitin or chitosan grains come in contact with moisture, their fluidity is improved in a drying process to raise their density and reduce the angle of repose. These changes are described in 1 ~ 7 which follow.

[0005]

1. The physical properties of chitin or chitosan grains are changed and improved in a drying process after chitin or chitosan grains come in contact with moisture.
2. Raw chitin and chitosan grains measure 2 mm or less in a method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains stated in Claim 1.
3. A capsule is used for filling, in a method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains stated in Claim 1.
4. Chitin and chitosan grains with a viscosity of 100 m Pa.s or higher and with a density of 20 w/w% or more of the fluid filling the capsule.
5. Chitosan grains with a diameter of 300  $\mu$ m or less, an angle of repose of 50 or less, a density of 0.2 g/ml or less and a viscosity of 100 m Pa.s or higher and at least 2 essential ingredients; (1) an oily ingredient and (2) chitosan grains with a viscosity of 100m Pa.s or higher included in the filling fluid and with a weight composition of between 60 w/w% and 80 w/w% for the oily ingredient and between 20 w/w% and 40 w/w% for the chitosan grains and a method of taking flakes of chitin and chitosan that are soaked in water and having them mixed, crushed and dried.

[0006]

The chitin and chitosan grains that are raw materials of this invention are better than those derived by the prior art, for example, from crushing machines that process coarse chitin or chitosan grains, polish crushers, frozen grain crushers, impact crushers, air jet crushers and centrifugal cutter type crushers. It is unusual for the diameter of chitin or chitosan grains to be 2 mm or less, good for them to be 0.5 mm or less, better for them to be under 0.3 mm, and best for them to be 0.2 mm or less. Microscopic grains such as these are especially effective. Grains with such derived grain diameters are obtained using a screening method to sieve the grains. Also, flakes of chitin or chitosan derived from prior art methods can also be used as a raw material. The source material used as raw material for the chitin or chitosan grains of this invention or the flaked chitin and chitosan may be shrimp, crab, squid, or other organic substances which contain chitin properties.

(2)

[0007]

A dryer can be used to dry the grains in this invention. For example a conical dryer, "Nauma" dryer, or screw type dryer or other dryer which has a tumbling action is desirable. The temperature in the dryer should be such that the raw chitin or chitosan does not degenerate but should be 30° C or higher, or preferably 60° C or higher, or most preferably 80° C or higher and under 180° C or preferably under 150° C or most preferably, under 120° C.

[0008]

Moisture used for this invention can be ordinary water or steam. There are no restrictions concerning how the moisture comes in contact with the raw materials (chitin or chitosan grains or flaked chitin or chitosan) but normally it is done by mixing the raw material with water, dissolving the raw material in water, spraying water on the raw material, or blowing steam on the raw material. The preferable method is for water or steam to come in contact with the raw material. Water may include water for commercial use, tap water, mineral water, pure water, or a water solvent. If a water solvent is used it could be acetone, ethyl alcohol, or any other solvent that will not dissolve chitin. It is best to use a solvent that will have the least amount of interference (damage). The water solvent ratio (v/v) should be 5% or higher but normally a ratio of 40% (v/v) or higher is preferable. Because of concerns for wasting water and whether or not there are recycling processes available, commercial water, tap water, mineral water and pure water are preferable for use.

[0009]

The amount of water that should be used to come in contact with the raw material in this invention should be 10 parts per 100 parts of raw material, and preferably 50 parts or more preferably, 100 parts.

[0010]

In the method of this invention to improve physical properties, when the raw material is grain, it is best dry the grain after chitin grain has come in contact with moisture. Also, if flakes are the raw material then it is best for the chitin or chitosan to contact with moisture, and once wet to be frozen and then crushed and dried. However, the former of these is preferred for both efficiency and for ease of operation.

[0011]

The chitosan grains obtained in this invention's method of improving physical properties, can be used in any way but are best filled in capsules. In this case it is preferable for the chitosan grain to have a density of 0.2 grams per ml or higher and best for its density to be 0.25 grams per ml or higher. Furthermore, the grain density should be a standard 300  $\mu\text{m}$  or less and preferably 250  $\mu\text{m}$  or less, or better still 200  $\mu\text{m}$  or less, or even 180  $\mu\text{m}$  or less. Depending on the case, 120  $\mu\text{m}$  or less is optimum. The preferred angle of repose for this chitosan grain should be a standard 50 or lower or even better, 48 or lower. The lower the better but usually it is 40 and higher and often it is 45 or higher. The preferred viscosity is 80m Pa.s or higher or even better, 100m Pa.s or higher and the acetylation rate from the chitosan should be 80% or higher. The chitosan grains are mixed with an oily ingredient and when a capsule filling fluid is used, even if the density of the chitosan grains exceeds 20% the total weight of the capsule fluid, it still has excellent fluidity and can be filled inside a capsule. The capsule in this case can be any commonly used hard or soft capsule although soft capsules are preferable. The reduced weight from drying of the chitosan grains in this invention should be 12% or less of the total weight, or 6% or most preferably, 3% of the total weight.

[0012]

The methods for measuring the values of this invention's chitin and chitosan are listed below. Afterward there is a description of the embodiments.

**Chitosan Viscosity:**

Dissolve 0.5 w/w% acidic solvent to a density of 0.5 w/w% and use a B-scale viscometer to measure the rotational viscosity (20° C, No. 2 rotor @ 30 rpm)

**Chitin Viscosity:**

Measure exactly 0.4 grams of a dried sample, add 200 grams of the chitin solution, dissolve in a Stahler mixer for 24 hours and use a B-scale viscometer to measure the rotational viscosity (30° C, No. 2 rotor @ 30 rpm). Chitin solution; add 100 parts dimethyl acetoamide to 80 parts lithium chloride and mix and dissolve for 12 hours.

**Density:** Quietly put chitin or chitosan grains through a rotor and into a container measuring 50 milliliters and measure out exactly 1 milliliter.

**Angle of Repose:** Use a cylindrical rotational method (3-axle type) to measure. Place half the chitin or chitosan grains in the measuring vat and rotate the measuring device horizontally for 3 minutes and read the scale on the angle time meter.

**Grain Diameter:** Separate using a vibrating screen.

**Dry Reduction Weight:** When 1 gram of the sample is dried at 100° C to obtain the reduced amount it displays a weighted percentage of the initial sample.

(3)

[0013]

When the chitin grains obtained by this invention is used to fill a No. 50 capsule, the capsule filling fluid is composed of at least 2 ingredients; an oily ingredient and the chitosan grains and the preferred standard is for the oily ingredient to comprise 40% or more of the total weight, or preferably 60% or more or most preferably 80% or more of the total weight and for the chitosan grains to be 20% or less of the total weight or 40% or less. The oily ingredient can be soybean oil, Japanese basil oil, rape seed oil, or other plant extract oils as well as whale oil, sardine oil, lard, or other animal extract oils or DHA, Vitamin E, or other manufactured oils and other edible oils but it is best to use plant extracted oils with low viscosity in order that the capsule filling fluid has a high fluidity.

[0014]

The capsule filling fluid can include other ingredients aside from the oily ingredient stated above. For example, it can include garlic, ginseng, royal jelly, chlorella, betacarotene and other extracts, and bees wax and other extract grains; and any other ingredient that won't separate with the oily ingredient and which is not harmful when eaten. These ingredients should be between 0 ~ 40% of the filling fluid's weight or preferably under 20% or under 10%.

[0015]

[Embodiments]

This invention is not limited to the following specific embodiments that describe the invention.

[0016]

Embodiment 1

200 kg. of chitosan grains with a viscosity of 250 m Pa.s, a grain diameter of under 250  $\mu$ m and a dry reduction volume of 5.31% is put in a 4000 liter "Nauta" drier with 200 kg of tap water. While it mixes, steam is blown into the drier and jacket for 10 minutes and then the pressure in the drier is lowered to obtain 199 kg. of dried chitosan with a viscosity of 250 m Pa.s, a diameter of under 250  $\mu$ m and a dry reduction volume of 4.95%.

Embodiment 2

100 kg. of chitosan grains with a viscosity of 800 m Pa.s, a grain diameter of under 180  $\mu$ m and a dry reduction volume of 2.67% is put in a 2000 liter reactor boiler with 1,900 kg. of tap water and agitated for 1 hour. After heated in the centrifugal heater it is dried in a conical drier to obtain 99.2 kg of dried chitosan with a viscosity of 790 m Pa.s, a diameter of under 180  $\mu$ m and a dry reduction volume of 1.99%.

Embodiment 3

200 kg. of chitosan grains with a viscosity of 700 m Pa.s, a grain diameter of under 100  $\mu$ m and a dry reduction volume of 31.4% is put in a 3000 liter conical drier with 400 kg of tap water. It is dried to obtain 198 kg. of dried chitosan with a viscosity of 690 m Pa.s, a diameter of under 100  $\mu$ m and a dry reduction volume of 3.25%.

Embodiment 4

50 kg. of flaked chitosan grains with a viscosity of 1200 m Pa.s, a grain diameter of between 2 ~ 5 millimeters and a dry reduction volume of 5.46% is added with 200 kg of tap water. This mixture is then frozen at -20° C and then crushed in a centrifugal cutter and dried in a "Nauta" drier to obtain 47 kg. of dried chitosan with a viscosity of 550 m Pa.s, a diameter of under 180  $\mu$ m and a dry reduction volume of 4.00%.

#### Embodiment 5

100 kg. of chitosan grains with a viscosity of 180 m Pa.s, a grain diameter of under 150  $\mu\text{m}$  and a dry reduction volume of 1.66% is put in a 2000 liter "Nauta" drier with 200 liters of a solution containing 50% ethyl alcohol. This mixture is then agitated for 30 minutes and then dried to obtain 99 kg. of dried chitosan with a viscosity of 185 m Pa.s, a diameter of under 150  $\mu\text{m}$  and a dry reduction volume of 1.81%.

#### Embodiment 6

200 kg. of chitosan grains with a viscosity of 250 m Pa.s, a grain diameter of under 180  $\mu\text{m}$  and a dry reduction volume of 2.14% is put in a 4000 liter "Nauta" drier. While it mixes, steam is blown into the drier and jacket for 1 hour and the mixture is then the pressure in the drier is lowered to obtain 198 kg. of dried chitosan with a viscosity of 250 m Pa.s, a diameter of under 180  $\mu\text{m}$  and a dry reduction volume of 0.99%.

[0017]

Table 1 below shows the changes in physical properties for Embodiments 1 ~ 6. The formula used to calculate the increase in densities shown in the Table is:

$$\frac{(\text{Density After Improvement (less) Density Before Improvement})}{\text{Density Before Improvement}} \times 100 (\%)$$

[0018]

	Before Improvements		After Improvements		Increased Rate of Density (%)
	Angle of Repose (degree)	Density (g / ml)	Angle of Repose (degree)	Density (g / ml)	
Embodiment 1	53	0.128	48	0.251	96.1
Embodiment 2	52	0.140	47	0.273	95.0
Embodiment 3	55	0.152	46	0.337	121.7
Embodiment 4	57	0.109	46	0.342	242.0
Embodiment 5	52	0.138	47	0.288	108.7
Embodiment 6	51	0.142	48	0.232	63.4

[0019]

#### Embodiment 7

10 kg. of chitosan grains with a viscosity of 1200 m Pa.s, a grain diameter of under 250  $\mu\text{m}$ , a density of 0.137 grams per ml and a dry reduction volume of 3.26% is put in a 100 liter "Nauta" drier with 10 ~ 50 kg of tap water. While it mixes, steam is blown into the drier and jacket for 10 minutes and the mixture is then dried to obtain 9.7 kg. of dried chitosan with a viscosity of 1200 m Pa.s, a diameter of under 250  $\mu\text{m}$ , a density of 0.261 grams per ml and a dry reduction volume of 3.81%. Comparative tests were made of the fluidity of the chitosan grains obtained.



**Embodiment 8**

100 kg. of chitosan grains with a viscosity of 112 m Pa.s, a grain diameter of under 180  $\mu$ m, a density of 0.145 grams per ml and a dry reduction volume of 5.41% is put in a 2000 liter reactor boiler with 1900 kg. of tap water. This is mixed for 1 hour and then heated in a centrifugal heater. Afterward, it is dried in a conical drier to obtain 99.1 kg. of dried chitosan with a viscosity of 110 m Pa.s, a diameter of under 180  $\mu$ m, a density of 0.284 grams per ml and a dry reduction volume of 4.99%. Comparative tests were made of the fluidity of the chitosan grains obtained.

**Embodiment 9**

15 kg. of chitosan grains with a viscosity of 245 m Pa.s, a grain diameter of under 100  $\mu$ m, a density of 0.104 grams per ml and a dry reduction volume of 2.69% is put in a 100 liter "Nauta" drier. While it mixes, steam is blown into the drier and jacket for 1 hour and then the mixture is dried to obtain 14.2 kg. of dried chitosan with a viscosity of 260 m Pa.s, a diameter of under 100  $\mu$ m, a density of 0.228 grams per ml and a dry reduction volume of 2.30%.

[0020]

**Embodiment 10**

5 kg. of flaked chitosan grains with a viscosity of 520 m Pa.s, a density of 0.161 grams per ml., a diameter of between 2 ~ 3 mm, and a dry reduction volume of 1.68% is added with 20 kg of tap water. This mixture is then frozen at -20° C and crushed in a centrifugal cutter and dried in a conical drier to obtain 4.4 kg. of dried chitosan with a viscosity of 210 m Pa.s, a diameter of under 180  $\mu$ m, a density of 0.333 grams per ml. and a dry reduction volume of 1.68%. Comparative tests were made of the fluidity of the chitosan grains obtained.

**Embodiment 11**

10 kg. of chitosan grains with a viscosity of 145 m Pa.s, a diameter of under 150  $\mu$ m, a density of 0.149 grams per ml., and a dry reduction volume of 2.82% is added with 20 L of a solution containing 60% ethyl alcohol and placed in a 100 L "Nauta" drier and agitated for 1 hour and then dried to obtain 9.6 kg. of dried chitosan with a viscosity of 150 m Pa.s, a diameter of under 150  $\mu$ m, a density of 0.259 grams per ml. and a dry reduction volume of 2.06%. Comparative tests were made of the fluidity of the chitosan grains obtained.

[0021]

Table 2 shows a comparison of the fluidity of the chitosan grains in Embodiments 7 ~ 12. In the test for the fluidity of the soft capsule filling fluid, chitin or chitosan in densities of 20%, 25%, and 30% were mixed with soybean oil and then the mixture was tilted at a 45° angle and the movement of the mixture was observed with the naked eye. Tests results were evaluated in 3 stages of fluidity; no fluidity (no movement within a minute) is marked on the table with an "x", some fluidity (a little movement within 1 minute) is marked on the table by a " $\Delta$ ", and excellent fluidity (an immediate flow) is marked by a "O".

[0022]

	Raw Chitosan Grains			Chitosan Grains after Processing		
	20%	25%	30%	20%	25%	30%
Embodiment 7	x	x	x	O	O	$\Delta$
Embodiment 8	$\Delta$	x	x	O	O	O
Embodiment 9	x	x	x	O	$\Delta$	x
Embodiment 10	x	x	x	O	O	O
Embodiment 11	$\Delta$	x	x	O	O	$\Delta$

[0023]

[Benefits of the Invention]

The method to improve the physical properties in this invention increases the densities of chitin and chitosan grains, improves the mixture distribution by reducing the angle of repose, improves the efficacy of screening, reduces the production of dust, and can lower the costs of packaging materials and transportation. Also, the oil absorbency is controlled when the chitosan grains from this invention are filled in a capsule with various types of oily ingredients. Since the fluidity of the capsule filling is improved, chitosan grains with high densities of 100 m Pa.s or more which could not be used in the prior art, and in a ratio of 20% of the capsule filling fluid, can be used for capsule fillings. Therefore, the method to improve the physical properties of chitin and chitosan grains described above in this invention have many practical applications.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269104

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 B 37/08

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 8 B 37/08

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-101599

(22) 出願日 平成7年(1995)4月4日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 亀山 博

埼玉県浦和市大字大門2893-24

(72) 発明者 小森 純二

埼玉県幸手市北3-11-8

(72) 発明者 前崎 祐二

群馬県高崎市岩鼻町239

(72) 発明者 水飼 康之

埼玉県春日部市中央1-49-2 イトーピア  
709

(54) 【発明の名称】 キチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法

(57) 【要約】

【目的】キチン粉末又はキトサン粉末の高密度を大きくし、安息角を小さくする等の物性を改良する事で、流動性を良くし、練合分散性を高め、粒子のふるい分けを高効率化する。又、粉塵の発生も減少させ、包装材料費及び輸送コストを低減させる。また高粘度キトサン粉末をカプセルに高濃度で充填可能とする。

【構成】キチン又はキトサン粉末と水分とを接触させた後、乾燥することを特徴とするキチン又はキトサン粉末の物性改良方法及び粒子径 $250\mu\text{m}$ 以下、安息角 $50^\circ$ 以下、嵩密度 $0.2\text{g/ml}$ 以上でかつ粘度が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であるキトサン粉末。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】キチン粉末又はキトサン粉末と水分とを接触させた後、乾燥することを特徴とする、キチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法

【請求項2】原料のキチン粉末又はキトサン粉末の粒径が2mm以下であることを特徴とする、請求項1記載のキチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法

【請求項3】カプセル充填用である請求項1記載のキチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法

【請求項4】粘度が100mPa・s以上であり、かつカプセル充填液全体に対し20w/w%以上の濃度で充填可能なカプセル充填用キチン粉末又はキトサン粉末

【請求項5】粒子径300μm以下、安息角50以下、嵩密度0.2g/ml以上で、かつ粘度が100mPa・s以上であるキトサン粉末

【請求項6】少なくとも(1)油性成分及び(2)粘度が100mPa・s以上であるキトサン粉末の2成分を必須成分として含み充填液全体量に対して油性成分が60w/w%以上、80w/w%以下、キトサン粉末が20w/w%以上、40w/w%以下であるカプセル充填液

【請求項7】水で濡れたフレーク状キチン又はキトサンを凍結後粉砕し、乾燥することを特徴とするキチン粉末又はキトサン粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明で得られる物性の改良されたキチン粉末又はキトサン粉末は、従来のキチン粉末又はキトサン粉末が使用されていた分野例えば健康食品、特定保健用食品、凝集剤などの分野に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】キチン又はキトサンをフレーク状に粗粉砕した後、磨砕式粉砕機、凍結粉砕機、衝撃式粉砕機、エアージェット式粉砕機、遠心カッター式粉砕機等を用いて粉砕してそのまま使用していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の技術では得られたキチン粉末又はキトサン粉末は毛羽立ちが激しく粉体流動性が悪く、粒子のふるい分けが非効率的である。又、粉塵の発生量が多い。更には、嵩密度が小さく軽いため包装材料が大きくなり包装費及び輸送コストが高くなる。又、他剤との練合、分散性が悪い等、一層の改良が望まれていた。また、従来の技術で得られた高分子量のキトサン粉末は種々の粒子径にふるい分けても毛羽立ちが激しく、油性成分とともにカプセルに充填する場合、油性成分を吸収して粉体流動性が顕著に悪くなりキトサン粉末の充填液中の濃度を20w/w%以上とするのは困難であった。又、キトサン粉末の濃度を高濃度化するため、キトサン粘度を低粘度化するとキトサンの分子量が低下し、キトサン本来の機能性が失

われていた。そのため、高純度で高粘度(高分子量)で高充填が可能なキトサン粉末が望まれていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは種々見当した結果、キチン粉末又はキトサン粉末と水分とを接触させた後、乾燥することによって、キチン粉末又はキトサン粉末の流動性が良くなり、嵩密度が大きくなり、又、安息角が小さくなる等、粉末の物性が変化する事を見出した。即ち、本発明は次の1~7に関する。

【0005】1. キチン粉末又はキトサン粉末と水分とを接触させた後、乾燥することによってキチン粉末又はキトサン粉末の物性を变化させることを特徴とする、キチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法に関する。

2. 原料のキチン粉末又はキトサン粉末の粒径が2mm以下であることを特徴とする、請求項1記載のキチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法

3. カプセル充填用である請求項1記載のキチン粉末又はキトサン粉末の物性改良方法。

4. 粘度が100mPa・s以上であり、カプセル充填液全体に対し20w/w%以上の濃度で充填可能なカプセル充填用キチン粉末又はキトサン粉末。

5. 粒子径300μm以下、安息角50以下、嵩密度0.2g/ml以上で、かつ粘度が100mPa・s以上であるキトサン粉末、少なくとも(1)油性成分及び(2)粘度が100mPa・s以上であるキトサン粉末の2成分を必須成分として含み充填液全体量に対して油性成分が60w/w%以上、80w/w%以下、キトサン粉末が20w/w%以上40w/w%以下であるカプセル充填液水で濡れたフレーク状キチン又はキトサンを凍結後、粉砕し、乾燥することを特徴とするキチン粉末又はキトサン粉末の製造法。

【0006】本発明の原料のキチン粉末又はキトサン粉末は従来法で得られたキチン粉末又はキトサン粉末でよく、例えば粗粉砕されたキチン又はキトサンを粉砕機、例えば磨砕式粉砕機、凍結粉砕機、衝撃式粉砕機、エアージェット式粉砕機、遠心カッター式粉砕機等で粉砕化することによって得ることができる。キチン粉末又はキトサン粉末の粒径は、通常2mm以下の粉末が良く、好ましくは0.5mm以下、より好ましくは0.3mm以下、更に好ましくは0.2mm以下の微粉末が良い。これらの微粉末の方がより効果大きい。尚、希望する粒度の粉末はふるい振とう法で篩別することにより得ることができる。また従来法で得られたフレーク状のキチン又はキトサンも原料とすることができる。本発明の原料のキチン粉末又はキトサン粉末もしくはフレーク状のキチン又はキトサンの起源は、海老、蟹、シャコ、イカ等、キチン質含有物質から得られた物なら何れでも良い。

【0007】本発明の粉末の乾燥には、例えば乾燥機を用いることができ、例えばコニカル乾燥機、ナウター乾

乾燥機、スクリー式乾燥機等の混合機能を有する乾燥機が好ましい。乾燥温度は乾燥機内の温度が原料キチン又はキトサンが変質しない温度であればよいが、効率等の点から乾燥機内の温度が30℃以上、好ましくは60℃以上より好ましくは80℃以上で、180℃以下、好ましくは150℃以下より好ましくは120℃以下である。

【0008】本発明で用いる水分としては、通常水又は水蒸気等が使用される。原料(キチン粉末又はキトサン粉末もしくは、フレーク状のキチン又はキトサン)と水分とを接触させる方法は特に限定されないが、通常は、原料と水を混合するか、原料を水に浸漬するか又は、原料に水を噴霧するかあるいは、原料粉末に蒸気を吹き込むなどの方法によって行うことができる。好ましい方法としては、水と接触させ、さらに蒸気と接触させる方法がよい。水の種類としては、例えば工業用水、水道水、ミネラル水、純水、あるいは、含水溶媒等があげられる。含水溶媒を用いる場合、その溶媒の種類はアセトン、エチルアルコール等、キトサンを溶解しないものであれば何れでもよく、なおかつ害の少ないものであればより好ましい。また、含水率は5%(v/v)以上であればよいが通常40%(v/v)以上が好ましい。廃水の問題や、回収工程の有無を考慮すると、工業用水、水道水、ミネラル水、純水等が好ましい。

【0009】本発明で用いる原料と接触させる水の量としては、粉末100重量部に対して10重量部以上あれば良く、好ましくは50重量部以上、より好ましくは100重量部以上が良い。

【0010】本発明の物性改良方法は、原料が粉末の場合、キトサン粉末を水分と接触させた後、乾燥すればよ

\*い。また原料がフレーク状の場合、キチン又はキトサンを水分と接触させ、濡れた状態で凍らせた後、粉碎し、乾燥してもよい。しかし、効率的、操作的には前者の方法が好ましい。

【0011】本発明の物性改良方法によって得られたキトサン粉末は、いずれの用途にも使用しうるが、特にカプセル充填用に好適である。その場合、キトサン粉末の嵩密度が0.2g/ml以上であることが好ましく、より好ましくは0.25g/ml以上である。又、粒子径は通常300μm以下、好ましくは250μm以下、より好ましくは200μm以下であり、更により好ましくは180μm以下、場合によっては120μm以下が最適である。該キトサン粉末の安息角は通常50以下が好ましく、より好ましくは48以下であり、小さい方が好ましいが、通常は40以上より普通には45以上である。又、粘度が80mPa・s以上がよく、より好ましくは100mPa・s以上であることが好ましい。また、キトサンの脱アセチル化度は80%以上が好ましい。更に、該キトサン粉末を油性成分中に混合して、カプセル充填液とした場合、キトサン粉末濃度が、充填液全体に対して20w/w%以上でも、良好な流動性を有し、カプセル中に充填可能であることが好ましい。この場合カプセルは、ハードカプセル、ソフトカプセル等通常用いられるものを用いることができるが、ソフトカプセルにおいてより好適である。また本発明のキトサン粉末の乾燥減量は通常12w/w%以下、好ましくは6w/w%以下より好ましくは3w/w%以下である。

【0012】尚、本発明のキチン及びキトサンに関する各測定値の測定方法は次のとおりである。後述の実施例も同様である。

キトサン粘度	0.5w/w%酢酸溶液に0.5w/w%濃度で溶解させ、B型粘度計で回転粘度を測定する。(20℃、No. 2ローター、30rpm)
キチン粘度	乾燥試料0.4gを正確に秤量し、キチン溶解液200gを加えて24時間スターラーで攪拌して溶解し、B型粘度計で回転粘度を測定する。(30℃、No. 2ローター、30rpm)
嵩密度	キチン溶解液；塩化リチウム80部にジメチルアセトアミド1000部を加え、12時間攪拌し溶解して製する。
安息角	目盛り付き50ml容器に、キチン粉末又はキトサン粉末をロートを通して静かに落とし込み、その重量を測定して1ml当たりの重量を算出する。
粒径	円筒回転法(三輪式)にて測定する。キチン粉末又はキトサン粉末を測定瓶に半分入れ、測定機を水平に合わせ3分間回転させて角時計の目盛りを読みとる。
乾燥減量	ふるい振とう法により篩別する。
	試料1gを110℃で1時間乾燥させたときの減量を、当初試料に対する重量%で表す。

【0013】本発明で得られたキトサン粉末をカプセル※50※に充填する場合、カプセル充填液としては、少なくとも

油性成分及びキトサン粉末の2成分からなり、通常油性成分が全体に対し、40w/w%以上好ましくは60w/w%以上で、80w/w%以下であり、キトサン粉末が20w/w%以上で、40w/w%以下である。油性成分としては、大豆油、しそ油、菜種油、紅花油等の植物性オイル及び鯨油、鰯油、ラード等の動物性オイル及びDHA、ビタミンE等の精製油など、いわゆる食用油であれば何れでもよいが、カプセル充填液の流動性を高めるには、粘性の少ない植物性オイルが好ましい。

【0014】カプセル充填液は、上記の油性成分以外に、他成分を含んでもよく、例えば、にんにく、朝鮮人参、ロイヤルゼリー、クロレラ、βカロチン等のエキス及び密ロウ等のキトサン粉末と油性成分との分離抑制剤及びいわゆる賦形剤等で無害好ましくは食用であれば、如何なる成分を配合してもよい。これらは充填液全体に対して、0~40w/w%、好ましくは、20w/w%以下、更に好ましくは10w/w%以下である。

【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】実施例1

4000Lナウター乾燥機に粘度250mPa・s、粒子径250μm以下、乾燥減量5.31%のキトサン粉末200kgと水道水200kgを投入して攪拌しながら機内及びジャケットに蒸気を10分間吹き込んだ後、機内を減圧して乾燥し、粘度250mPa・s、粒子径250μm以下、乾燥減量4.95%の乾燥キトサン199kgを得た。

実施例2

2000L反応釜に粘度800mPa・s、粒子径180μm以下乾燥減量2.67%のキトサン粉末100kgと水道水1900kgを投入して1時間攪拌し、遠心分離機で分離した後、コニカル乾燥機で乾燥し、粘度7\*

(改良後の嵩密度-改良前の嵩密度)

\*90mPa・s、粒子径180μm以下、乾燥減量1.99%の乾燥キトサン99.2kgを得た。

実施例3

3000Lコニカル乾燥機に粘度700mPa・s、粒子径100μm以下、乾燥減量31.4%の微粉末キチン200kgは水道水400kgを投入してそのまま乾燥し、粘度690mPa・s、粒子径100μm以下、乾燥減量3.25%の乾燥キチン198kgを得た。

実施例4

10 粒子径2~5mm粘度1200mPa・s、乾燥減量5.46%のフレーク状キトサン50kgに水200kgを加えて練合したものをマイナス20℃で凍らせた後、遠心カッター式粉碎機で粉碎してナウター乾燥機で乾燥した。粘度550mPa・s、粒子径180μm以下、乾燥減量4.00%の乾燥キトサン47kgを得た。

実施例5

2000Lナウター乾燥機に粘度180mPa・s粒子径150μm以下乾燥減量1.66%のキトサン粉末100kgと50%含水エチルアルコール200Lを投入して30分攪拌した後、乾燥して粘度185mPa・s、粒子径150μm以下、乾燥減量1.81%の乾燥キトサン99kgを得た。

実施例6

4000Lナウター乾燥機に粘度250mPa・s、粒子径180μm以下、乾燥減量2.14%のキトサン粉末200kgを投入して攪拌しながら機内及びジャケットに蒸気を1時間吹き込んだ後、機内を減圧して乾燥し、粘度250mPa・s、粒子径180μm以下、乾燥減量0.99%の乾燥キトサン198kgを得た。

【0017】実施例1~実施例6の物性変化を表1に記す。尚、嵩密度アップ率(%)は次式で求めた。

×100(%)

改良前の嵩密度

【0018】

※ ※【表1】

	改 良 前		改 良 後	
	安息角	嵩密度	安息角	嵩密度
	(度)	(g/ml)	(度)	(g/ml)
実施例1	53	0.128	48	0.251
実施例2	52	0.140	47	0.273
実施例3	55	0.152	46	0.337
実施例4	57	0.109	46	0.342
実施例5	52	0.138	47	0.288
実施例6	51	0.142	48	0.232

嵩密度アップ率  
(%)

【0019】実施例7

100Lナウター乾燥機に、粘度1200mPa・s、粒子径250μm以下、嵩密度0.137g/ml、乾燥減量3.26%のキトサン粉末10kgと水道水10★50

★kgを投入して攪拌しながら機内及びジャケットに蒸気を10分間吹き込んだ後、乾燥して粘度1200mPa・s、粒子径250μm以下、嵩密度0.261g/ml乾燥減量3.81%の乾燥キトサン9.7kgを得

た。得られたキトサン粉末の流動性を比較測定した。

#### 実施例8

2000L反応釜に、粘度112mPa・s、粒子径180 $\mu$ m以下、嵩密度0.145g/ml、乾燥減量5.41%のキトサン粉末100kgと水道水1900kgを投入して1時間攪拌し、遠心濾過機で濾過した後、コニカル乾燥機で乾燥して粘度110mPa・s、粒子径180 $\mu$ m以下、嵩密度0.284g/ml、乾燥減量4.99%の乾燥キトサン99.1kgを得た。得られたキトサン粉末の流動性を比較測定した。

#### 実施例9

100Lナウター乾燥機に、粘度254mPa・s、粒子径100 $\mu$ m以下、嵩密度0.104g/ml、乾燥減量2.69%のキトサン粉末15kgを投入して攪拌しながら機内及びジャケットに蒸気を1時間吹き込んだ後、乾燥して粘度260mPa・s、粒子径100 $\mu$ m以下、嵩密度0.228g/ml、乾燥減量2.30%の乾燥キトサン14.2kgを得た。

#### 【0020】実施例10

粘度520mPa・s、嵩密度0.161g/ml、粒子径2~3mm、乾燥減量1.68%のフレーク状キトサン5kgに水20kgを加えて練合したものをマイナス20℃で凍らせた後、遠心カッター式粉碎機で粉碎し\*

\*てコニカル乾燥機で乾燥した。粘度210mPa・s、粒子径180 $\mu$ m以下、嵩密度0.333g/ml、乾燥減量1.68%の乾燥キトサン4.4kgを得た。得られたキトサン粉末の流動性を比較測定した。

#### 実施例11

100Lナウター乾燥機に、粘度145mPa・s、粒子径150 $\mu$ m以下、嵩密度0.149g/ml、乾燥減量2.82%のキトサン粉末10kgと60%含水エチルアルコール20Lを投入して1時間攪拌した後、乾燥して粘度150mPa・s、粒子径150 $\mu$ m以下、嵩密度0.259g/ml、乾燥減量2.06%の乾燥キトサン9.6kgを得た。得られたキトサン粉末の流動性を比較測定した。

【0021】実施例7~実施例12のキトサン粉末の流動性測定結果を表2に記す。なお、ソフトカプセル充填液の流動性の評価方法として、大豆油にキチン又はキトサン粉末を20、25、30w/w%濃度で練合した後、練合物を45度の角度に傾けて練合物の移動を肉眼で観察して、流動性無(1分以内不動)を×、流動性やや有(1分以内に少しでも動く)を△、流動性良好(直ちに流れる)を○、の3段階で評価した。

#### 【0022】

#### 【表2】

	原料キトサン粉末			製造後キトサン粉末		
	20%	25%	30%	20%	25%	30%
実施例7	×	×	×	○	○	△
実施例8	△	×	×	○	○	○
実施例9	×	×	×	○	△	×
実施例10	×	×	×	○	○	○
実施例11	△	×	×	○	○	△

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の物性改良方法によれば、キチン粉末又はキトサン粉末の、嵩密度を大きくし、粉末又は安息角を小さくするとともに、練分散性を向上させることから粒子のふるい分けの効率化、粉塵の発生を減少、又、包装材料費及び輸送コストの低減をはかることができる。又、本発明のキトサン粉末をカプセルに充填※

※する場合、種々の油性成分と練合する際の吸油性が抑えられ、カプセル充填液の流動性が向上するので、従来不可能とされていた100mPa・s以上の高粘度キトサン粉末をカプセル充填液全体に対して20w/w%以上の高濃度でカプセル中に充填できる。以上から本発明のキチン及びキトサン粉末の物性改良方法は実用性の高いものである。